## ⑩ 日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

#### ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-255072

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑩公開 平成3年(1991)11月13日

C 07 D 213/36 213/61 231/12 7019-4C 7019-4C 8213-4C \*\*

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全15頁)

60発明の名称

ニトロエチレン誘導体、その製造方法及び殺虫剤

願 平2-139876 204特

22出 願 平2(1990)5月31日

優先権主張

2 (1990) 1月11日 (1990 日本(JP) (

@発明 者

神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田

次

原研究所内

神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田

個発 明 者 順

原研究所内

個発 明 者 大 石 治 仁

原研究所内

の出 願 人

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

の代理 人 弁理士 横山 吉美 外1名

最終頁に続く

1. 発明の名称

ニトロエチレン誘導体、その製造方法及び殺虫

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(1)

$$R_1 - X - N \qquad R_3 \qquad (1)$$

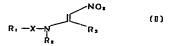
(式中、R. は世後へテロ燈を、Xは収換され ていてもよいアルキレン基、ヘテロ原子又は単結 合を、R。は水紫、微微されていてもよいアルキ ル恭、アルケニル恭、アルキニル恭、シクロアル キル茶、シクロアルケニル基もしくはアリール茶、  $-Y-R_{\bullet}$  、又は-N  $< \frac{R_{\bullet}}{R_{\bullet}}$ (ここでYは0、 S (0) & - C-. - CO. - E. & # 0. 1.

2を、R。は水梨、資格されていてもよいアルキ ル猛、アルケニル袋、アルキニル袋、シクロアル 牛ル茶、シクロアルケニル森又はアリール茹を、 R。、R,は何一又は相與って、水縈、置換され ていてもよいアルキル益、アルケニル益、アルキ ニル茲、シクロアルキル姦、シクロアルケニル茲 又はアリール苺を示す。)を示し、更にXとR。 は一緒になって、さらにヘテロ娘子を含み又は含 まずして環を形成してもよい。

神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田

R: は置換されていてもよいアルキル格、アル ケニル恭、アルキニル恭、シクロアルキル恭、シ クロアルケニル族もしくはアリール茲、又は ここでR。は水紫、蹴換されていて もよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、 シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリ ール基を、R,は置換されていてもよいアルキル 益、アルケニル益、アルキニル益、シクロアルキ ル基、シクロアルケニル恭もしくはアリール恭、  $-z-R_{14}, \quad \chi tt-N < \frac{R_{11}}{R_{12}} \epsilon, \quad z tt 0, \quad s$  1、2を、R1.6は水業、影換されていてもよいアルキル蒸、アルケニル蒸、アルキニル蒸、シクロアルケニル蒸くはアリール蒸を、R1.1、R1.2は同一又は相毀って、水栄、散換されていてもよいアルキル蒸、アルケニル蒸、シクロアルキル蒸、シクロアルキル蒸、シクロアルキーはになって、さらにヘテロ原子を含み又は含まずして環を形成してもよい。R.1 はハロゲンスはーSR1.2(ここでR1.2は微微されていてもよいアルキル蒸、アルケニル蒸、アルキニル蒸、シクロアルキル蒸、又はアリール基を示す。)を示す〕で表わされる化合物。

## (2) 一般式 ( 11 )



(式中、R,、R,、R,及びXは前配と同じ 意味を示す。)で衷わされる化合物と、ハロゲン 化剤とを反応させることを特徴とする一般式

- 3 -

(1.)

$$R_{1}-X-N$$

$$R_{2}$$

$$R_{3}$$

$$R_{4}$$

$$R_{5}$$

$$R_{5}$$

$$R_{7}$$

(式中、R』、R』、R』、R』。及びXは前記と同じ意味を示す。)で扱わされる化合物の製造方法。

## (4) 一般式 (Ⅳ)

$$\begin{array}{c|c}
Hal, & NO_2 \\
R_1 - X - N & N < R_0 \\
R_1 & R_1
\end{array}$$
(IV)

(式中、Hal、、Hal、は同一又は相異ったハロゲンを示し、R」、R。、R,及びXは前記と同じ意味を示す。)で取わされる化合物とNaBH。とを反応させることを特徴とする一般式(!・・・)

(式中、Hali、Ri、Ri、Ri及びXは

(1,)

$$R_{1} - X - N$$

$$R_{2}$$

$$R_{3}$$

$$R_{4}$$

$$R_{5}$$

$$R_{5}$$

$$R_{5}$$

$$R_{5}$$

(式中、Halはハロゲンを示し、R』、R』、R。、R。及びXは前記と同じ意味を示す。)で扱わされる化合物の製造方法。

### (3) 一般式 [ [ ]

$$R_{c} - X - N \qquad R_{a} \qquad (11)$$

(式中、R, 、R。 及びXは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と一般式(田)

し、R,」は削記と同じ意味を示す。) で扱わされ る化合物とを反応させることを特徴とする一般式

- 4 -

前記と同じ意味を示す。) で衷わされる化合物の 製造方法。

(式中、Hal、、Hal』、R、、R』、R 、及びXは前記と同じ意味を示す。)で表わされ る化合物とNaBH。とを反応させることを特徴 とオスーをお(1~)

(式中、Hali、Ri、R。及びXは前記と 同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

(式中、R1、R2、R3、R4及びXは前記と同じ意味を示す。)で扱わされる化合物の1種 又は2種以上を有効成分として合有することを特徴とする殺虫剤。

#### 3. 発明の詳細な説明

#### (商業上の利用分野)

本発明は、ニトロエチレン誘導体、その製造方法及び該誘導体を有効成分として合有する殺虫剤に関する。

#### (従来の技術)

多年にわたる殺虫剤の研究開発によって多くの 薬剤、例えばパラチオン、マラチオン等の有機リ ン系殺虫剤、カルバリル、メソミル等のカーバメ イト系殺虫剤などが研発され実用化されて来た。 これら殺虫剤が展業の生産向上に異した役割は極 めて大きいが近年、これらの殺虫剤の中には残留、 蓄積環境汚染等の問題から使用が規制されたり、 長期使用の結果として抵抗性害虫を発生せしめた ものが出て来ている。従って、これら抵抗性害虫

- 7 -

ル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を、R。、R。は同一又は相関って、水業、潤微されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルケニル基又はアリール基を示す。)を示し、更にXとR。は一緒になって、さらにヘテロ原子を含み又は含まずして理を形成してもよい。

をはじめ各種審虫に卓越した殺虫特性を有し、安 全に使用できる新規薬剤の開発が奨望されている。 (発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は工業的に有利に合成でき効果が 確実で安全に使用できる腹類を提供することであ ス

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明は、一般式(1)

$$\begin{array}{c}
R_1 - X - N \\
R_2
\end{array}$$
(1)

(式中、R」は置換へテロ環を、Xは置換されていてもよいアルキレン器、ヘテロ原子又は単結合を、R』は水素、置換されていてもよいアルキル器、アルケニル器、アルキニル器、シクロアルキル器、シクロアルケニル器もしくはアリール器、 $-Y-R_3$ 、又は-N  $< R_4$  < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C < C

S (O) &-C-、-CO: -を、&は0、1、 2を、R, は水業、巡換されていてもよいアルキ

- 8 -

ルキル森、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルケニル基又はアリール基を、RII、RIIは同一又は相関って、水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、フクロアルケニル基、シクロアルキール基、シクロアルケニル基もしくはアリール基を、東にRII、RIIは一緒になって、さらにヘテロ原子を含み又は一寸して理を形成してもよい。RIは内ロゲン又は一ちRIIはでしてもよいのである。アルチニルス、アルケニルス、アルキニルス、シクロアルキル森、アルケニルスです。)を示す)で表わされる化合物、その製造方法及びな化合物を含有する段虫剤である。

本発明化合物の製造は、次のようにして行われる。

### (I) R. がハロゲンのとき:

上式中Halはハロゲンを示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、 R,及びXは前記と同じ意味を示す。

反応はクロロホルム、ジクロロエタン、四塩化 炭素等の不活性有機溶媒中、室温ないし、加熱下 で行われる。反応開始剤としてベンゾイルパーオ キサイド(BPO)などを使用してもよい。

ハロゲン化剤としては、Halが塩素原子、臭素原子のときはそれぞれ、Nークロロサクシノイミド(NCS)、Nープロモサクシノイミド(NBS)が、Halがフッ素原子のときは式

で表わされるN-フロロ- 2 、 4 、 6 -トリメチルピリジニウムトリフレート (以下F化剤とかく) 等が使用できる。

#### (2) R 4 が - S R 12のとき:

- 1 1 -

上式中、Hal、、Hal、は同一又は相異ったハロゲンを示し、R、、R。、R。及びXは前記と同じ意味を示す。

一般式(IV)から一般式(IV)の製造はハロゲン化剤を2モル以上使用し、(I)と同様の反応条件で行われる。Hall、Hallに発ったハロゲン原子を入れる場合にはNCS、NBS、P化剤等を適宜組み合せて、二段階で反応を行うことにより製造される。

一般式(Ⅳ)から一般式(I''')の反応は、 不活性有機溶剤好ましくはメタノール、エタノー ル等のアルコール類中豪温ないし加熱下で行われる。

## (5) R。が水素のとき:

し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>1</sub>3及びXは削紀と同じ 意味を示す。反応はクロロホルム、ジクロロエタ ン、四塩素化炭素等の不活性有機溶解中、室温な いし、選流下で行われる。必要により触媒として あるいは脱酸剤としてトリエチルアミン、ピリジ ン等を使用する。

# (3) R: が水素のとき:

- 12-

上式中Ri、Ri、Ri、Hali、Hali 及びXは前記と同じ意味を示す。

一般式 (VI) から一般式 (V) の製造及び一般式 (V) から一般式 (I \*\*) の製造は(4)の場合と同様である。

反応終了後は通常の後処理を行うことにより目 的物を得ることができる。本発明化合物の構造は、 IR、NMR、MASS等から決定した。

本発明化合物で、R。が水素のとき、

$$R_1 - X - NO_2 \longrightarrow R_2 \longrightarrow R_1 - X - NO_2$$

$$R_1 \xrightarrow{-X} N \xrightarrow{NO_1} H \xrightarrow{R_1 - X} R_1 \xrightarrow{NO_1} NO_1$$

のような互変異性体が存在してる。

又、下に示した様な(A)(B)の異性体も存在しうるが、機器分析の測定条件によりその存在 比率が異なる。

#### (実施例-化合物)

次に実施例を挙げて本発明化合物を更に詳細に 説明する。

#### 実施例1

1 - クロロー 2 - (N-メチル-N-2-クロロピリジン-5-イルメチルアミノ) - 2 - メチルアミノ) - 1 - ニトロエチレン(化合物番号 4 8):

-15-

2-(2-クロロビリジン-5-イルメチルアミノ)-2-メチルアミノー1-ニトロエチレン
0.96gをクロロホルム30世に溶解させ、N-クロロサクシノイミド1.2gを加え室温で1時間
機神させる。反応終了後、水洗、磁酸マグネシウム乾燥後、溶媒を留去することにより結晶物質
(D)を得た。得られた結晶化合物 (D)をお応じて (D)を得た。得られた結晶化合物 (D)をボロハイドライト0.6gを加え、 京温で20分微神さい、イドライト0.6gを加え、 京温で20分微神さい、 伊られたオイル状物質をカラムクロマグラフィーにより分離精製することにより目的物 0.96gを得た。m.p.117-118で。

#### 实施例3

1 - (2 - メチルフェニルチオ) - 2 - (N - メチル-N - 2 - クロロビリジン-5 - メチルアミノ) - 2 - メチルアミノ) - 2 - メチルアミノ - 1 - ニトロエチレン(化合物番号237):

2-(N-メチル-N-2-クロロビリジン-5
-イルメチルアミノ)-2-メチルアミノ-1ニトロエチレン26gをクロロホルム30 吨に溶解させ、N-クロロサクシノイミド1.4gを加え 窒越で3時間機伴させる。反応終了後不溶物を減 過し、クロロホルムを留去すると結晶物質が得られた。この結晶物質をアセトニトリルで再結する ことにより目的物25gを得た。m.p. 109、5-111.5℃。

#### 実施例 2

1 - クロロー 2 - (2 - クロロビリジン - 5 -イルメチルアミノ) - 2 - メチルアミノ - 1 - ニ トロエチレン(化合物番号 1):

- 16 -

上記実施例を含めて、本発明の代表化合物を第 1 表に示した。

			第 1	数		
化合物番号		物 理 恒 数 ( ) s.p.℃				
$\perp \perp$	R,	X	R₂	R <sub>3</sub>	R₄	
1	cı 🔷	CII <sub>2</sub>	li	MICII3	CI	( 117- 118)
2	,		~	NIC <sub>2</sub> II <sub>5</sub>	-	
3	•			MICH-CI-CI:	•	
4			•	WHCII±C≕CII	-	
5	*			MIKRI	-	
6	•	~		мі-	-	
7	*	•	*	MI-(H)	-	
8			~	MICI (CH <sub>3</sub> ) 2	-	

9	cı 🗘	Cli₂	IJ	MEIC aff + (n.)	CI	
10	•			MIC4H+ (t)	•	
11	*	7	*	N CH <sup>3</sup>		
1 2	•		,	N Calls		
1 3	,		•	N Calls (n)		
1 4	•		ì	NIKOCH <sub>3</sub>	•	
1 5	•		•	NFLOC <sub>2</sub> 11 <sub>3</sub>		
16	•	•		MIJOCH #CII=CH#		
17	,	-		Mich =Cil=Ci		
18		-	•	MICH_CII_CN	•	
19		-Cile-		NICzH4OCzlis		

_	1	9	-

NIIC2II4SC2II3

MHICH 2 CI

NINHCH<sub>3</sub>

MIIN  $<_{CII^3}^{CII^3}$ 

NIENIE-

MICIA

NICzlis

NHCII 2CII-CII 2

NHCII \*C =CII

KINCH #

CI

Br

cı 🔷

-CHz-

20

2 1

2 2

23

2 4

26

27

28

29

	F
	- 1
1	- 1
	L
- 1	Ì
- 1	- 1
- 1	İ
	1
- 1	- 1
- 1	
	ŀ
	l
1	
	1
j	
1	

- 20.

	- 2 O ÷						
3 1	cı 🔷	-CH <sub>2</sub> -	Н	-M CH <sup>3</sup>	CI		
3 2	•		•	-N Czils Czils	ł		
3 3	•	-	•	NHOC113			
3 4	,	-	,	NIIOC <sub>e</sub> lis	•		
3 5	•	-		NIIOCH = CH= CH;	~		
3 6	•			MINIKII 3			
3 7	•			NIICH <sub>3</sub>	F		
3 8	•		•	NHC zH s	•		
3 9	•			NTICIT <sub>E</sub> CH=CH <sub>8</sub>	-		
4 0		-		NHCH±C ==CH			
41	•	•	~	MERCEL :	-		

4 2	ci Ç	-CH <sub>2</sub> -	В	-M <cha< td=""><td>P</td><td></td></cha<>	P	
4 3	•	~		-N Czlis	-	
4 4		-	,	NHOCH;		
4 5				NHOC <sub>z</sub> II <sub>s</sub>	-	
4 6	•	-	•	NIIOCH =CH=CH=	-	
47	•		æ	NIIN CII.	-	
4 8		1	CH <sub>3</sub>	NIKII3	CI	( 109.5 111.5)
4 9	•	*	•	MiCzlis	•	
5 0	,		•	NIHCH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
5 1	*	•	,	MHC4H+(a)		
5 2	*	•	•	MIC.II. (1)	-	

5 3	cı 🔷	-CH <sub>2</sub> -	Cīī,	-NCH3	CI	
5 4		•		NH-<	-	
5 5		-		MICH.	Br	
5 6	•	-		MICELS		
5 7	*	•		WICH (CII <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	-	
5 8	•		-	MIC4[I+(n)	-	
5 9	•	*	•	NIC4H+(1)	•	
60	•	١	ł	-M <ch2< td=""><td></td><td></td></ch2<>		
6 1	*	•		ки-Д	,	
6 2	•			MINCH 3	F	
6 3	•	•	•	NIC <sub>z</sub> II <sub>s</sub>	-	

-23-

-	2	A	_

6 4	2	-Cila-	CH <sub>2</sub>	NIICII (CIIa) z	P	
6 5	•	•	~	NHC±H+(t)		
6 6	•	•	•	MII-<		
6 7	•	•	C₂Hs	Micila	CI	
6 8		•	•	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	
6 9	•	-	•	NFICE (CEL <sup>a</sup> ) a		
70	•	-	-C <sub>3</sub> ll+(i)	MICH <sub>2</sub>	•	
7 1	•	-		MICalls	-	
7 2	•		•	NII-<	-	
7 3	•		CH_CH-CH_	MICII.	•	
7 4	•	-	•	NICziia	~	

					•	
7 5	cı 🔷	-CH <sub>2</sub> -	CH≅C=CH	MICH <sub>3</sub>	CI	
76	•			MIC2Us		
77	~		Cil₂-{	NHCH <sub>3</sub>	•	
78	•			NIC <sub>2</sub> II <sub>3</sub>	-	
7 9	•		7	MICH :		
8 0	•	•	•	NHCzH s	w	
8 1	•	•	coci,	MDG1 <sub>2</sub> ·	-	
8 2	•	•		MICEHS	•	
8 3	•		50 <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	MiCH <sub>2</sub>	1	
8 4	•		•	NIC:IIs	*	
8 5	•	_	Ħ	мкна	•	

8 6	cı 🔷	_	11	NIICziis	CI	
8 7	~		•	MICH (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	*	
8 8	~	~		NHC₄H•(n)	.*	
8 9	~		,	NIIC4H+(L)	~	
90	~	*	*	Miaizai-aiz		
91		*		NICH <sub>E</sub> C=CH	•	
9 2			•	NICII <sub>3</sub>	Br	
9 3		•		NICziis	-	
9 4	*	•	•	ин	-	
9 5			,	NHCH <sub>3</sub>	P	
9 6	~	•	~	MIC <sub>e</sub> li <sub>s</sub>	•	

97	cı 🔷		E	MH-<	F	
98	~	-Cila-	,,	CH3	CI	
99	~		-	Czlis		( 111 – 113)
100	. •	•	•	CH(CH <sup>2</sup> ) *		
101	•	•	,	C4ll+(n)		
102	•		•	CH⁴CI	,	
103	*		,	Cii,	Br	
104	*	*		. Czlis	1	
105	•			CH(CII <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
106		-	,	C4H+(n)		
107				C4H+(1)	-	

-27-

-28-

108	i ci	-alz-	Ħ	CII3	P	
109		"	•	C <sub>z</sub> li <sub>s</sub>	*	
110	•	,	·	CI (CII <sub>2</sub> ) z		
111	,	•	CI(3	CII <sub>3</sub>	C	
112	,	• •		Cziis		
113	,		CzII3	Cl <sub>3</sub>	~	
114	•		•	Cziis		
115	*		Cli (Cli <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CII.	-	
116	Br		Ħ	MIKCH 3		
117	*		CII.			
118	P	-	II	•	-	

119	F	-Cliz-	CH <sub>3</sub>	MICH <sub>3</sub>	CI	
120	P.C	•	U	•	1	
121	•	•	Cil <sub>3</sub>			
122	ت چ	•	П	•		
123	•	٠. ١	CH <sub>2</sub>	•	•	
124	CI X		Н	*	-	
125	•		Cli 3	•	"	
126	CH <sup>2</sup> 0		H	•		
127	•		Clis	•		
128	P <sub>a</sub> CIIO		н	•	•	
129			CII3	•		

		_				
130	ai: N	-CIIz-	II	NIICH 3	CI	
131	•	•	Cl <sub>3</sub>	•	-	
132	NC D		11	•		
133	•		CHa		•	
134		•	B		-	
135	•	•	Cila	•	• .	
136			Я	•	•	
137	•		CII.a	•		
138	ai术〉	•	П	•	•	
139	•	,	CH.	•	•	
140		•	Н		•	

_						
141	<b>K</b>	-CI[2-	CH <sub>3</sub>	MICH.	CI	
142	N=A		п	•	•	
143	•		CH <sub>3</sub>	•	-	
144	CI-{}-	-	IJ	•		
145	•	•	CH <sub>3</sub>		-	
146	$\Diamond$		н			
147	•		CH <sub>3</sub>	•		
148	± €	١	H	•		
149	ł	1	CII.		•	
150	<b>\$</b> -	CHz	П	•	~	
151	₽-	•	•	•	•	

-31-

-32-

					••	
152	c/\3	CHE	н	NGCET <sub>4</sub>	CI	
153	•		Cii,	•	•	
154	<b>√</b> 2	-	u	*		
155		•	aı,	•	-	
156	ai Xa	•	B	• .	-	
157			CH <sub>3</sub>			
158	crX3	•	Ħ	•	-	(56 – 57)
159		,	CI!»	•		
160	\$	•	н			
161	•		CH.	•		
162	cr	•	Н	•	"	

				,		
163	c/\range	CII2	aı,	NIKCII.	CI	
164	T	•	II	•	-	
102	•	-	CII.	•	•	
166	Ď		lt.	•	-	
167	•		CII,		-	
168	cX>	-CIIz-	11	•	-	
169		•	CII.	•	,	
170	24	. *	П	•	•	
171	•		CII.	•	•	
172	2 2	-	11	Cli <sub>3</sub>		
173	"	•	Ci,	•	-	

					<del>_</del>	
174	CI CI	-Cliz-	11	Cila	CI	
175	•	•	CII.	•		
176	PaC T	,	П	•		
177	•	4	Cli₃	•		
178	IICF <sub>x</sub> o	1.	11			
179		*	CII.3	•		
180	II <sub>a</sub> C	*	п		-	
181	-		Cil <sub>3</sub>	•		
182	Br 💭	-	ll .		•	
183	ci 🔷	-	II	MICII.	-	
184	•	-	Ci s		-	

185	Ş	-Cli₂-	ff	NIICII 3	MÔ₂	
186	•		CII3	*	4	
187	F-🔷	•	11		•	
188	•		CII3	*		
189	F,C-		II	<b>.</b>	•	
190	•		Clia .			
191	O <sub>ze</sub> O	•	п	*.	1	
192	. *	١	Cil <sub>3</sub>		•	
193	NC C		n	•	ł	
194	-		CII3	•	•	
195		-	Ħ	•	•	

-35-

_	3	6	_	

196		-Cilz-	u	NIIC2H 5	CI	
197	•	•	•	MICH (CII <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	*	
198		•		NII-<		
199	•	*	,	MICH_CH-CH_		
200	•	*	*	MHOCII <sup>a</sup>	u	
201	"			MHOC2115		
202		•	•	Nijodi zdi=diz		
203		-	Cii 3	MICHa		
204		_	•	MC:IIs		
205	*	•		MHCH (CH <sub>3</sub> ) s		
206	•	~	u	MICH.	Br	

207		-Cllz-	Н	NIICalla	Br	
208	•	•		MIKCII3	P	
209	•	•		NIICzIIs	•	
210	cı 🔷	-Cil <sub>2</sub> -	ii	HIICH 3	· -SCIIa	
211		•	¥	•	-SCalls	
212				-	-SCH(CII <sub>3</sub> );	
213		•		-	-SC4II+(L)	
214		•		-	saran-ar	
215		-	*	-	sal•c=al	
216			-	•	s-⊘	
217		-	•	•	s-∕CI	

218	cı 💭	-Cli <sub>2</sub> -	п	MICH.	SBr	( 145 147)
219		~		-	BrS-	
220		•		-	-s-Cir.	
221	•		•		cis s	
222		•			-S	
223	•	•	•	-	-s-(∑-0ai₃	
224		•	•	•	-san-	
225					-SCII.	
226		CII.	Ql <sub>3</sub>		SCII.	
227	-		-		SC <sub>all</sub> a	
228	-	•		•	SCH (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	

229	cı 🔷	cı,	CII.	MICII.	SCalle (U)	( 145- 147)
230		-	-		SCII±CII±CII±	
231		•			sal <sub>z</sub> =ai	
232		•			5€	
233	•		•		-s-Cl	
234	,		•	•	-S-G-Br	
235		•	•	-	-s-	
236			•		s-Cala	-
237			•	•	-S-C	(60-63)
238	•	-			5	
239			•	•	s-⊘-ocus	

-39-

-40-

240	cı 💭	CII.	Cziis	MIICII.	sal,	
241			•		SC <sub>z</sub> ff <sub>s</sub>	
212					-5-🔘	
243	•	•			S-€D-8r	
244		-Cila-	П	-	-SCII <sub>3</sub>	
245	•				-SC <sub>z</sub> li <sub>s</sub>	
246	. "		•	•	-s-🔘	·
247	*	•		•	-s- <b>⊘</b> -cı	
248	•	•	*		-S-€}-Br	
249	•	*	CII.	•	-SCII,	
250		-		•	SC <sub>z</sub> II <sub>S</sub>	

251		-Cila-	CII3	MBICII.3	-s-🔷	
252	•	•		•	-s-∕CI	
253				-	-S-Chr	
254	ci- <equation-block></equation-block>	•	n	*	SCII:	
255	•		•		SC <sub>z</sub> ii <sub>s</sub>	
256		<b>.</b> .			-s <b></b> ◆	
කැ	•			•	s∕Çı	
258	•	•	CII.	•	SCII.	
259	•	•	•	•	s-∕Cı	
260	cı 🎝	•	IJ		SCII.	
261	•		•	-	SC <sub>2</sub> II <sub>8</sub>	

262	cı 🖏	-Cllg-	ti	HIICH:	SQ1(Q1 <sub>2</sub> ) 2	
263					SC4  +(t)	
264		•	~		SCII±CII=CII±	
265	•	•	•	~	\$Cli₂C≕Cli	
266		•		•	ž.	
267		-	,		s-Q→cı	
268	-		-	-	S- <b>⊘</b> -Br	
269	,	-	-	-	Br S-	
270	•	•	CH <sub>3</sub>	•	SOIIa	
271					SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
272	-	-	-	-	SCII (CII3) z	

273	cı Xs	-Clia-	CII3	NIICII 3	SC4II•(t)	
274	•	•	•	•	saizai-aiz	
275		•	•	*	SCII∓C≕CII	
276	,	-		-	S-⊘-Br	
277		-		-	S	
						:

-43-

本発明化合物はヨトウムシ、コナガ、アブラムシ、ツマグロヨコバイ、トピイロウンカなど、各種の審虫に高い殺虫活性を示す。又、近年コナガ、ウンカ、ヨコバイ、アブラムシ等多くの審虫において有機リン剤、カーバメイト剤に対する抵抗性が発達し、それら薬剤の効力不足問題を生じており、抵抗性系統の寄虫にも有効な薬剤が剝まれている。本発明化合物は感受性系統のみならず、有機リン剤、カーバメイト剤抵抗性系統の寄虫にも優れた殺虫効果を有する薬剤である。

### [課題を解決するための手段-段虫剤]

本発明の段虫剤は、一般式 (I)で 変わされる 化合物を有効成分として含有するものであり、有 効成分化合物を純品のままでも使用できるが、通 常、一般の農薬のとり得る形態、即ち、水和剤、 水溶剤、粉剤、乳剤、粒剤、フロアブル等の形態 で使用される。 添加剤及び担体としては、 固型剤 を目的とする場合は、大豆粉、小麦粉等の植物性 粉末、 珪藻土、 燐灰石、 石膏、 タルク、 ベントナ ィト、 クレイ等の 鉱物性 微粉末、 安息番酸ソーダ、 -44-

尿素、芒硝等の有機および無機化合物が使用される。

被体の剤型を目的とする場合は、破物抽、鉱物油、なりンン、キシレンおよびソルベントナフサ等の石油留分、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルルキシド、トリクロルエチレン、メチルイソブチルケトン、水等を溶剤として使用する。これらの製剤において、均一なかつ安定な形態をとるために必要ならば乳面活性剤を添加することもできる。このようにして得られた水和剤、乳剤、水溶液、フロアブル剤は水で所定の濃度に希釈して懸濁液あるいは乳濁液として、粉剤、粒剤はそのまま、植物に散布する方法で使用される。

なお、本発明化合物は単独でも十分有効である ことはいうまでもないが、各種の殺虫剤、殺ダニ 剤及び殺菌剤と混合して使用することもできる。

本発明化合物と混合して使用できる数ダニ剤や 数虫剤の代表例を以下に示す。

段ダニ剤(段関剤):

クロルベンジレート、クロルプロピレート、ブ

1

ロクロノール、フェニソプロモレート、ジコホル、 ジノブトン、ピナパクリル、クロルフェナミジン、 アミドラズ、BPPS、PPPS、ベンゾメート、 ヘキシチアゾクス、酸化フェンブタスズ、ポリナ クチン、キノメチオネート、チオキノックス、C PCBS、テトラジホン、カヤサイド、アベルメ クチン、多硫化石灰、クロフェンデジン、フルベ ンツミン、フルフェノクスロン、チオファネート メチル、ベノミル、チウラム、JBP、EDDP、 フサライド、プロベナゾール、イソプロチオラン、 TPN、キャプタン、ポリオキシン、ブラストサ イジンS、カスガマイシン、パリダマイシン、ト リシクラゾール、ピロキロン、フェナジンオキシ ド、メプロニル、フルトラニル、ペンシクロン、 イプロジオン、ヒメキサゾール、メタラキシル、 トリフルミゾール、ジクロメジン、テクロフタラ

有機構及びカーバメイト系殺虫剤 (殺ダニ剤):
フェンチオン、フェニトロチオン、ダイアジノン、クロルビリホス、BSP、バミドチオン、フ

- 4 7 -

次の製剤の実施例を示すが、添加する担体、界 面活性剤等はこれらの実施例に限定されるもので はない。

## 実施例 4 乳 剤

本発明化合物 1 0 部 アルキルフェニルポリオキシエチレン 5 部 ジメチルホルムアミド 5 0 部 キンレン 3 5 部

以上を混合溶解し、使用に際し水で希釈して乳 濁液として散布する。

### **爽施例 5** 水和剂

本発明化合物 2 0 部 高級アルコール硫酸エステル 5 部 珪藻士 7 0 部 ホワイトガーボン 5 部 以上を混合して微粉に粉砕し、使用に際し水で 希釈して懸濁液として散布する。

### 実施例6 粉 剂

 本発明化合物
 5 部

 タルク
 9 4 7 部

エントエート、ジメトエート、ホルモチオン、マラソン、ジプテレックス、チオメトン、ホスメット、メナゾン、ジクロルポス、アセフェート、BPBP、ジアリホール、メチルパラチオン、オキシジメトンメチル、エチオン、アルディカープ、プロポキシュール、メソミル、BPMC、ピレスロイド系殺虫剤(殺ダニ剂):

パーメスリン、サイバーメスリン、デカメスリン、フェンバレレイト、フェンプロパスリン、ピレトリン、アレスリン、テトラメスリン、レスメスリン、パルスリン、ジメスリン、プロパスリン、ピフェンスリン、プロスリン、フルジリネート、シフルスリン、シハロスリン、フルシリネート、エトフェンブロックス、シクロプロトリン、トラロメトリン、

ベンゾイルウレアフェニル系及びその他の殺虫剤: ディフルベンズロン、クロルフルアズロン、ト リフルムロン、テフルベンズロン、ブプロフェジン、機械油。

(実施例-段虫剤)

- 48-

シリカ 0.3部

以上を混合粉砕し、使用に際してはそのまま散布する。

### 実施例7 粒 剤

 本発明化合物
 5 部

 クレー
 7 3 部

 ベントナイト
 2 0 部

 ジオクチルスルホサクシネート

ナトリウム塩 1部

リン酸ナトリウム 1部

以上を造粒し、使用に際してはそのまま施用する。

## 〔発明の効果〕

## 試験例1 ワタアブラムシに対する効力

2 寸鉢に掃積した発芽後10日を経過したキュウリにワタアブラムシを一区あたり30~50頭小筆を用いて接種した。1日後に傷寄虫を取り除いて、前記薬剤の薬締例4に示された乳剤の処方に従い化合物濃度が125ppmになるように水で希釈した薬液を散布した。温度25℃、温度6

5%の恒温室内に溜き、7日後に生虫数を数え、 無処理区との比較から助除率を求めた。結果を第 2 衷に示した。

第 2 衷

化合物番号	7	Ħ	後	防	除	華
10 8 70 10 7	1	2	5	p	р	mi
1			1 0	0	%	6
4 8			1 0	0		
158			1 0	0	•	
2 1 8			1 0	0		
2 3 7			1 0	0		
対象化合物A				0		
対象化合物B			1 0	-		

対象化合物 A:

- 5 1 -

第 3 表

化合物番号	5 日後 穀 虫 率
10 13 19 19 19	1 2 5 p p m
1	100 %
4 8	1 0 0
9 9	100
158	1 0 0
218	100
237	100
ļ	
対象化合物C	0

対象化合物 C:

出願人:日本曹達株式会社

代理人: 機山吉英 同 : 機山吉美

対象化合物 B:

S (CH, O) . P-SCH: CH: SC: H: (チオメトン)

## 試験例2 ツマグロヨコバイに対する効力

発芽後7日を経過したイネ幼苗を、前配取剤の 実施例4に示された乳剤の処方に従い、化合物機 度が125ppmになるように水で等釈した顕複 に30秒間浸液した。風乾後、処理苗を試験官に 入れ、有機燐剤、カーバメート剤抵抗性系統のツ マグロョコバイ3令幼虫10頭を接種した。ガー ゼで藍をして、温度25℃、温度65%の恒温室 内に置き、5日後に殺虫率を調べた。結果を第3 衷に示した。

- 52-

第1頁の続き									
<b>®</b> I1	nt. Cl	. 5			識別語	記号	F	<b>宁内整理番号</b>	
C	<b>07</b> D	233/ 237/ 237/ 239/ 241/ 261/ 261/ 263/ 277/ 277/ 307/	08 12 26 12 16 08 10 32 34 28		10	5		8412-4C 6529-4C 6529-4C 6529-4C 6529-4C 6529-4C 7624-4C 7624-4C 7624-4C 7624-4C 7431-4C 7431-4C	
個発	明	者	山	田		富	夫	神奈川県小田原市高田字柳町345 原研究所内	日本曹達株式会社小田
@発	明	者	波	多	野	連	平	神奈川県小田原市高田字柳町345 原研究所内	日本曹達株式会社小田
@発	明	者	髙	草		伸	生	神奈川県小田原市高田字柳町345原研究所内	日本曹達株式会社小田

A DEL MARIE CONTRACTOR

THIS PAGE BLANK (USPTO)